

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.02.007

CaCl₂-CaF₂-CaO 三元体系的相图计算

何艺霖, 缪涵, 庞忠亚, 李光石, 王坤, 邹星礼, 鲁雄刚

(上海大学材料科学与工程学院, 省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室, 上海 200444)

摘要: 基于 Calphad 方法, 首先对 CaCl₂-CaO、CaCl₂-CaF₂ 和 CaO-CaF₂ 体系进行了系统的热力学评估和优化。采用置换溶液模型来描述液相和固溶体相的吉布斯自由能, 所有中间相因其固溶区域十分有限而近似处理成准化学计量化合物, 且其自由能依据 Neumann-Kopp 规则定义。其次, 利用 Muggianu 溶液几何模型将优化获得的所有子二元系的模型参数扩展至 CaCl₂-CaO-CaF₂ 三元体系。最后, 对共晶点进行配样和差示扫描量热法(DSC)测试, 通过引入三元交互参数使计算结果与试验数据一致, 从而获得了一套自洽的 CaCl₂-CaO-CaF₂ 三元体系热力学数据库。

关键词: 相图; 置换溶液模型; CaCl₂-CaO-CaF₂ 三元系; DSC

中图分类号: TF827⁺.1

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2024)02-0041-07

Phase Diagram Calculation of CaCl₂-CaF₂-CaO System

HE Yilin, MIAO Han, PANG Zhongya, LI Guangshi, WANG Kun,
ZOU Xingli, LU Xiongang(School of Material Science and Engineering, State Key Laboratory of Advanced Special Steel,
Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: Firstly, a systematic thermodynamic evaluation and optimization of CaCl₂-CaO, CaCl₂-CaF₂ and CaO-CaF₂ systems were carried out based on the Calphad method. The substitution solution model was used to describe the Gibbs free energy of liquid and solid solution phases. All intermediate phases, because of their limited solid solubility, were approximately treated as stoichiometric compounds and their free energies were defined according to the Neumann-Kopp rule. Secondly, the optimized model parameters of all sub-binary systems were extended to the CaCl₂-CaF₂-CaO ternary system by using the Muggianu geometric solution model. Finally, samples with the eutectic composition were prepared and then tested by the Differential Scanning Calorimetry (DSC) method. A self-consistent thermodynamic database of CaCl₂-CaO-CaF₂ ternary system was obtained by introducing ternary interaction parameters to make the calculation results consistent with the experimental data.

Key words: phase diagram; substitution solution model; ternary system of CaCl₂-CaO-CaF₂; DSC

钙在工业上有着重要的地位和应用价值, 常用作脱氧剂、还原剂、脱硫脱碳剂等。除此之外, 钙还能与其他金属组成合金, 如铅钙合金、钙锌合金、硅

钙合金、铝钙合金等^[1]。硅钙合金是冶炼优质钢的理想脱氧剂, 炼钢过程中, 加入硅钙合金可以降低钢中夹杂物含量, 提高钢材的力学性能^[2]。铝钙合金在铅

收稿日期: 2023-09-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52022054, 51974181); 钒钛联盟 2022 年度协同研发项目(2022-12)

作者简介: 何艺霖(1999-), 男, 硕士研究生; 通信作者: 邹星礼(1984-), 男, 博士, 教授

酸电池领域具有广泛应用,钙合金氢电位高,耐腐蚀,用于制造铅酸蓄电池板栅格,可增强负极对电池内部氧的复合效率,加强正极在深放电板上的应用。

对于铝钙合金的生产主要有铝热还原法、对掺法、熔盐电解法。郑文陞^[3]将氧化钙溶解在熔融无水氯化钙中,从而获得了含钙 20%~30% 的铝钙合金,同时探究了时间、CaO/Al 比以及熔盐组成对钙含量的影响。对掺法即将铝和钙两种原料在混合炉中进行重熔,因其工艺工程复杂、成本较高而逐渐被人们所摒弃。熔盐电解法是以铝液作为阴极,电解生成的钙扩散到铝液中,从而直接得到铝钙合金。舒泉清等^[4]通过研究 CaCl₂-KCl-CaF₂ 熔盐体系的电流效率和合金中的钙含量等因素,初步探讨了电解法生产钙铝合金的工艺条件。曹文亮^[5]在 CaCl₂-CaF₂ 体系基础上加入钡盐,增加了体系密度使得铝液上浮,该体系结构便于合金的产出和铝液的补充。在钟社恩等^[6]的研究中,他们通过向电解质中添加 CaF₂,以此来降低电解质的吸水性,减少电解质的挥发损失,不仅如此,由于氟离子的强络合能力,可以汇集在界面处,提高了电流效率。此外,CaO 的加入可以有效防止阳极效应产生,减少电解渣的产生。

准确掌握钙基多元熔盐的热力学和相平衡性质是有效实现钙基合金电解制备工艺优化和调控的基

础。本文基于 Calphad 方法,用文献数据^[7-18] 分别对 CaCl₂-CaO、CaCl₂-CaF₂ 和 CaO-CaF₂ 二元系所有物相的模型参数进行评估优化,随后用 Muggianu 溶液几何模型将二元参数扩展至 CaCl₂-CaO-CaF₂ 三元系。根据自测的共晶点成分和温度,引入三元交互参数对热力学计算结果进行校准,最后获得了一套可靠的 CaCl₂-CaO-CaF₂ 体系的热力学数据库。该数据库将能够对熔盐电解法生产钙铝合金的最优熔盐组成设计提供理论支持与帮助,同时还可为 CaCl₂-CaO-CaF₂-CaM (M = SiO₃²⁻、TiO₃²⁻、CO₃²⁻、SO₄²⁻ 等)多元熔盐体系的相图热力学计算提供基础三元系参数。

1 热力学模型和参数优化

1.1 纯组元

以纯元素在 298.15 K 处的稳定状态作为参考态,称为稳定元素参考态。体系中纯组元的吉布斯自由能表达式如式(1)所示:

$$G_i^0 = G_i(T) - H^{SER} = a + bT + cT \ln T + dT^2 + eT^3 + fT^{-1} + gT^{0.5} + \dots \quad (1)$$

式中, H^{SER} 表示 298.15 K 下稳定参考态元素的摩尔焓(J); T 为热力学温度(K); $a \sim g$ 为随组元和温度区间变化的系数。纯组元的吉布斯自由能引自 FactPS 数据库并列于表 1。

表 1 CaCl₂、CaO 和 CaF₂ 的吉布斯能表达式

Table 1 Gibbs energy function of CaCl₂, CaO and CaF₂

相	吉布斯自由能/J	温度/K
CaCl ₂ (Pnmn)	$-361372.46149 - 3567.26463T + 338.82181T \ln T - 0.05462T^2 - 3980195.32161T^{-1} + 61581.84112T^{0.5} - 179502.01448 \ln T$	298~1 045
	$-811135.466499 + 275.527450T - 56.307119T \ln T - 0.014680T^2 - 70105.126290T^{-1}$	>1 045~2 000
CaCl ₂ (Liquid)	$-785403.45969 + 431.95847T - 81.47933T \ln T - 0.00127T^2 - 2789.12752 \ln T$	298~700
	$-815000.98973 + 585.17277T - 102.533T \ln T$	>700~3 000
CaO (Fm-3m)	$-651262.65757 + 376.67656T - 58.79117T \ln T + 573572.99124T^{-1} - 535.61599T^{0.5} - 17163131.31066T^{-2}$	298~2 845.16
	$-676442.67065 + 407.12084T - 62.76T \ln T$	>2 845.16~3 500
CaO (Liquid)	$-571766.65757 + 348.73580T - 58.79117T \ln T + 573572.99124T^{-1} - 535.61599T^{0.5} - 17163131.31066T^{-2}$	298~2 845.16
	$-596946.67065 + 379.18008T - 62.76T \ln T$	>2 845.16~3 500
CaF ₂ -S1 (Fm-3m)	$-1487372.74572 + 1021.74020T - 122.82237T \ln T - 0.01424T^2 + 3244950.55094T^{-1} - 16092.42722T^{0.5} + 72535.45279 \ln T$	298~1 423
	$-1292874.18181 + 709.63820T - 107.98902T \ln T - 0.00522T^2$	>1 423~1 691
	$-1264264.24108 + 623.85305T - 99.914T \ln T$	>1 691~4 000
CaF ₂ -S2 (Fm-3m)	$-1482602.74572 + 1018.39048T - 122.82237T \ln T - 0.01424T^2 + 3244950.55094T^{-1} - 16092.42722T^{0.5} + 72535.45279 \ln T$	298~1 423
	$-1288104.18181 + 706.28848T - 107.98902T \ln T - 0.00522T^2$	>1 423~1 691
	$-1259494.24108 + 620.50334T - 99.914T \ln T$	>1 691~4 000
CaF ₂ (Liquid)	$-1452896.74582 + 1000.82336T - 122.82237T \ln T - 0.01424T^2 + 3244950.55T^{-1} - 16092.42724T^{0.5} + 72535.4528 \ln T$	298~1 423
	$-1258398.18181 + 688.72136T - 107.98902T \ln T - 0.00522T^2$	>1 423~1 691
	$-1229788.24108 + 602.93622T - 99.914T \ln T$	>1 691~4 000

1.2 液相

三元 $\text{CaF}_2\text{-CaCl}_2\text{-CaO}$ 熔盐相因组元之间不会形成短程有序构型,采用简单的置换溶液模型(Substitutional Solution Model,SSM)即能很好地描述其热力学性质。该模型吉布斯自由能的解析表达式如下:

$$G_\varphi = \sum_{i=1}^n x_i G_{i,\varphi}^0 + RT \sum_{i=1}^n x_i \ln(x_i) + G_\varphi^{\text{ex}} \quad (2)$$

$$G_\varphi^{\text{ex}} = \sum_{i,j=1(i \neq j)}^n (x_i x_j \sum_{k=0}^m L_{i,j}^k (x_i - x_j)^k) + \sum_{i,j,l=1}^n (x_i x_j x_l \sum_{q=i,j,l} D_q V_q) \quad (3)$$

$$V_q = x_q + \frac{1 - \sum_{q=i,j,l} x_q}{n} \quad (4)$$

式中, x_i 为组元*i*的摩尔分数; x_j 为组元*j*的摩尔分数; $G_{i,\varphi}^0$ 为纯组元*i*具有 φ 结构时的标准吉布斯能(J); R 为气体常数; T 为热力学温度(K); G_φ^{ex} 为过剩吉布斯自由能(J); n 为组元数。

过剩吉布斯自由能的数学表达式有多种,如Margules多项式^[19]、Borelius多项式^[20]等,本文选用的是如式(3)所示的R-K(Redlich-Kiste)多项式^[21]。式(3)中第一项表达的是二元交互作用能,第二项表达的是三元交互作用能。 $L_{i,j}^k$ 表示*i-j*二元交互作用参数, k 值不宜过大,一般控制 $m \leq 2$,此时具有物理意义; D_q 表示三元交互作用参数。

1.3 中间化合物相

三元 $\text{CaF}_2\text{-CaCl}_2\text{-CaO}$ 体系的所有中间化合物

因其固溶度十分有限,均被简单地处理成化学计量化合物。以 CaClF 为例,其吉布斯自由能表达式如下:

$${}^0G_{\text{CaClF}} = {}^0G_{\text{CaF}_2} + {}^0G_{\text{CaCl}_2} + a + bT \quad (5)$$

式中, a 和 b 分别为形成焓(J)和形成熵(J/K),可根据该化合物的热力学和相平衡信息确定。

2 优化结果与讨论

2.1 $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$ 体系

$\text{CaCl}_2\text{-CaO}$ 相图已被多个研究小组研究过,其中被参考的较多的是WENZ等^[7]在1969年发表的相图研究成果。该试验相图显示了两个不变点,一个是液相成分为6.5% CaO (摩尔分数,下同)和1 023 K温度下的共晶点,另一个是液相成分为18.5% CaO 和1 108 K温度下的包晶点。此外,他们还测定了一种中间化合物 $\text{CaO} \cdot 2\text{CaCl}_2$,成分含量约为33.3% CaO 。随后,PERRY等^[8]利用差热分析(Differential Thermal Analysis,DTA)对该体系宽广范围内的成分点进行了测试,发现含量超过21% CaO 区域的液相线温度上升较快。为确定该试验结果,又通过对1 200~1 300 K这一温度范围内的样品进行静态取样分析,以此来获得准确的富 CaO 区域液相线。他们报道的共晶点位于1 020 K和液相含量为5% CaO 处。但THREADGILL等^[9]发现了该二元系在866 K下 CaO 浓度为16.9%处存在一个不变点。

图1展示的是优化后的 $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$ 二元相图与试验数据的对比。计算得到的共晶点(6.45% CaO ,

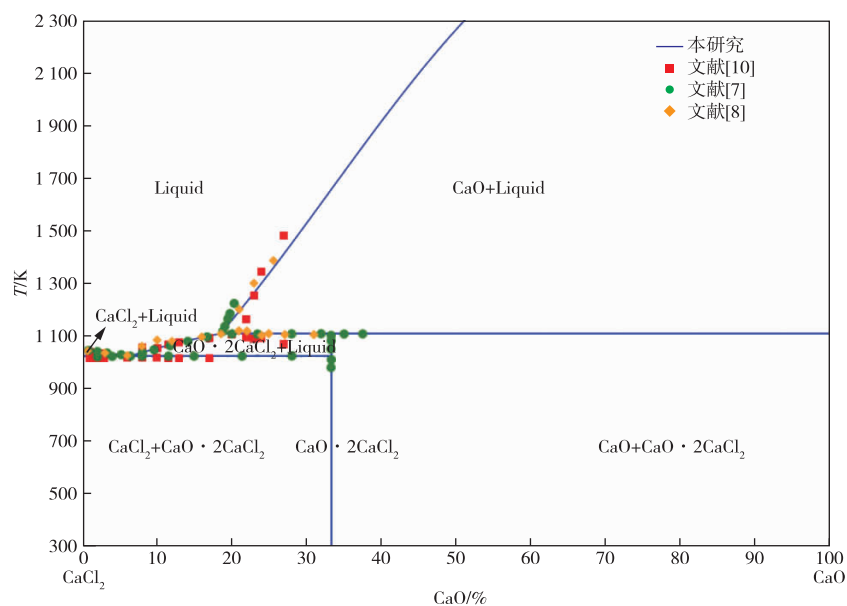


图1 $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$ 体系计算相图

Fig. 1 Calculated phase diagram of $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$ system

1 023.5 K)和包晶点(18.46% CaO, 1 108.4 K)与 WENZ 等^[7]报道的数据几乎完全一致。然而,计算结果与 CLAQUESIN 等^[10]报道的在 20.5% CaO 和 1 113 K 时的包晶点数据略有偏差。

2.2 CaCl₂-CaF₂体系

研究表明,二元 CaCl₂-CaF₂熔盐中组元之间表现出理想的混合行为。WENZ 等^[7]成功测定了 CaCl₂-CaF₂体系相图中的共晶点位于 918 K 和液相成分为 18.5% CaF₂处,包晶点位于 1 008 K 和液相成分为 45% CaF₂处,还通过对 55% CaF₂-45% CaCl₂混合物样品进行 XRD 分析,确定了中间化合物的组成为 CaCl₂·CaF₂。PELTON 等^[11]通过 FactSage 软件计算得到的共晶点和包晶点信息分别为 18.1% CaF₂,温度 918 K 和 43.6% CaF₂,温

度 1 005 K。TACKER 等^[12]在研究无水磷灰石体系时也计算了该二元系,其计算结果与 WENZ 等^[7]报道的数据一致,温度误差在 5 °C 以内。

图 2 中蓝色实线是本文优化评估后的相图计算结果。从图 2 中不难发现,随着 CaF₂ 的加入,液相线温度逐渐变低,当其含量达到 18.6% 左右时,液相线温度降到最低,为 918 K,也就是该体系的最低共熔点。除此之外,当 CaF₂ 含量达到 50% 时,会形成 CaClF 复合化合物,最高存在温度为 1 007 K。该二元系优化计算的结果与 WENZ 等^[7]和 PELTON 等^[11]的试验结果吻合程度较高,在 WENZ 等^[7]的报道中并未对该相图进行完整展示,该体系在 1 424 K 温度下还存在着 CaF₂ 的一个同素异构转变,正如图 2 所示。

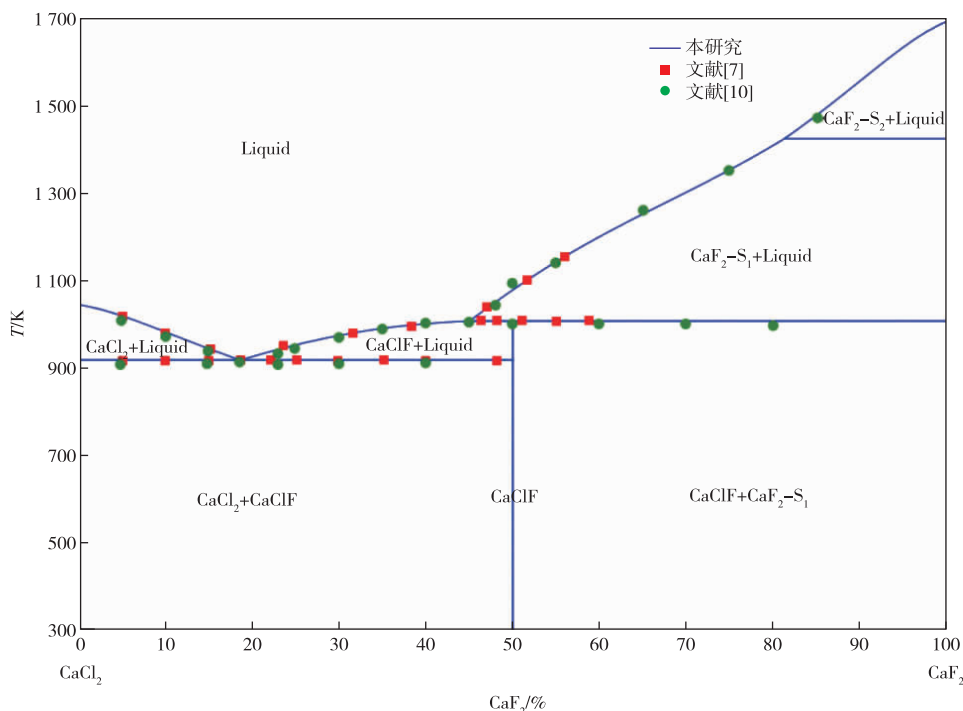


图 2 CaCl₂-CaF₂体系计算相图

Fig. 2 Calculated phase diagram of CaCl₂-CaF₂ system

2.3 CaO-CaF₂体系

CaO-CaF₂二元系也有许多团队进行过研究,均报道为一个简单的共晶相图。RIES 等^[13]的研究显示,该体系的共晶点信息为 1 633 K 下 CaO 含量在 16%~19.6%,他们同时认为在 CaF₂ 的富集区域不存在 CaO 的固溶区域。2012 年,KIM 等^[14]分别就 CaF₂ 富集区和 CaO 富集区的固溶问题进行了试验研究,他们在 BSE 图像分析和 XRD 技术的支持下,采用 FE-SEM EDS/PARC 方法对试验样品进行分

析,结果表明,CaO 在 CaF₂ 中的最大溶解度在共晶温度下达到近 5%,其固溶度随着温度的降低而逐渐减小,在不考虑 CaF₂ 结构变化的情况,其固溶度曲线是连续的,相反在 CaO 富集区并未检测出 CaF₂ 的存在。随后,KJELLQVIST 等^[15]采用化合物能量模型(Compound Energy Formalism, CEF)对该体系的端际固溶体进行了建模,计算的共晶点位置在 16.6% CaO,温度 1 632 K,共晶反应中 CaO 在 CaF₂ 中的溶解度为 5.4%。除此之外,在 BAAK^[16]报道中,当

CaO含量在0.8%~10%时存在一个两相区,该两相区的曲线在7.5% CaO,温度1758 K时达到最大值。

由图3所示的计算结果可以看出,CaO在CaF₂中有一定的固溶度,固溶极限在4.5%左右,

相反CaF₂在CaO中无明显固溶度,该结果与KIM团队^[14]的结论一致。计算所得的共晶点信息为1642 K和CaO含量为16.2%,与KOJIMA等^[17]和SCHLEGEL^[18]的试验结果吻合较好。

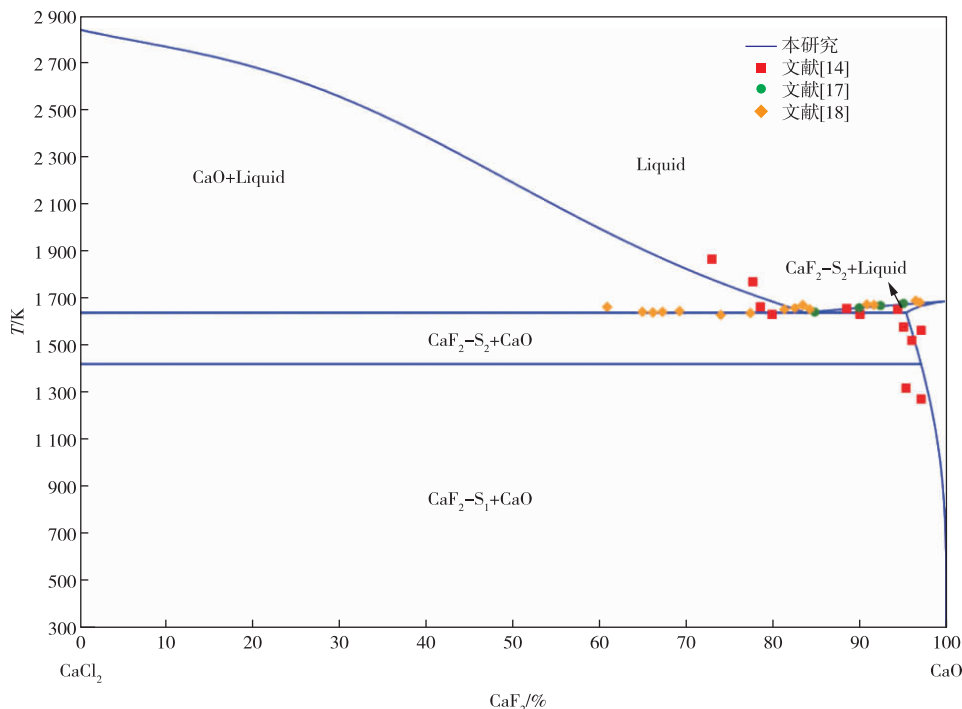


图3 CaO-CaF₂体系计算相图

Fig. 3 Calculated phase diagram of CaO-CaF₂ system

2.4 CaCl₂-CaF₂-CaO体系

通过对CaCl₂-CaO、CaCl₂-CaF₂和CaO-CaF₂三个二元系相图的优化,我们获得了所有二元交互参数信息,详细信息列于表2中。这些二元交互参数由Mugginau溶液几何模型进行扩展,用于描述

CaCl₂-CaF₂-CaO三元系的相平衡和热力学性质。为了使三元系相图不变点的计算结果与试验数据更好地吻合,在此引入了三元交互参数对计算结果进行校准(三元交互参数列于表3),最终计算的三元系液相面投影图如图4所示。

表2 二元交互参数信息

Table 2 Binary interaction parameter information

体系	优化参数/(J·mol ⁻¹)
CaCl ₂ -CaO	⁰ L(CaCl ₂ -CaO) = -40514.9
	¹ L(CaCl ₂ -CaO) = -27411.3
	² L(CaCl ₂ -CaO) = 27896
	⁰ G(CaO-CaCl ₂) = ⁰ G(CaO) + 2 × ⁰ G(CaCl ₂) - 49166.7 + 35.6899T
CaCl ₂ -CaF ₂	⁰ L(CaCl ₂ -CaF ₂) = 32003.4 - 63.3332T
	¹ L(CaCl ₂ -CaF ₂) = -38899.5 + 48.6249T
	² L(CaCl ₂ -CaF ₂) = 42739.9 - 51.5157T
	⁰ G(CaClF) = ⁰ G(CaCl ₂) + ⁰ G(CaF ₂) - 40187.7 + 26.6575T
CaO-CaF ₂	⁰ L(CaO-CaF ₂) = -15804.7 + 0.6573T
	¹ L(CaO-CaF ₂) = 6.4708 + 3.48987T
	² L(CaO-CaF ₂) = -0.6863 + 8.01795T
	⁰ G(CaF ₂ ·S ₁ -CaO) = ⁰ G(CaO) + 42000
	⁰ G(CaF ₂ ·S ₂ -CaO) = ⁰ G(CaO) + 42000

表3 三元交互参数信息

体系	优化参数/(J · mol ⁻¹)
CaCl ₂ -CaO-CaF ₂	⁰ L(CaCl ₂ -CaO-CaF ₂) = -151965
	¹ L(CaCl ₂ -CaO-CaF ₂) = -240499
	² L(CaCl ₂ -CaO-CaF ₂) = 38799.6

从图4中可以看出该体系一共产存在4个不变点,其中最低共熔点出现在909 K,组分占比为CaCl₂(77.52%)-CaO(4.90%)-CaF₂(17.58%)。该计算所得的共晶点信息与WENZ等^[7]、GIBILARO等^[10]所报道的信息吻合较好,但在包晶点的数量上存在略微偏差。具体的不变点信息列于表4中。

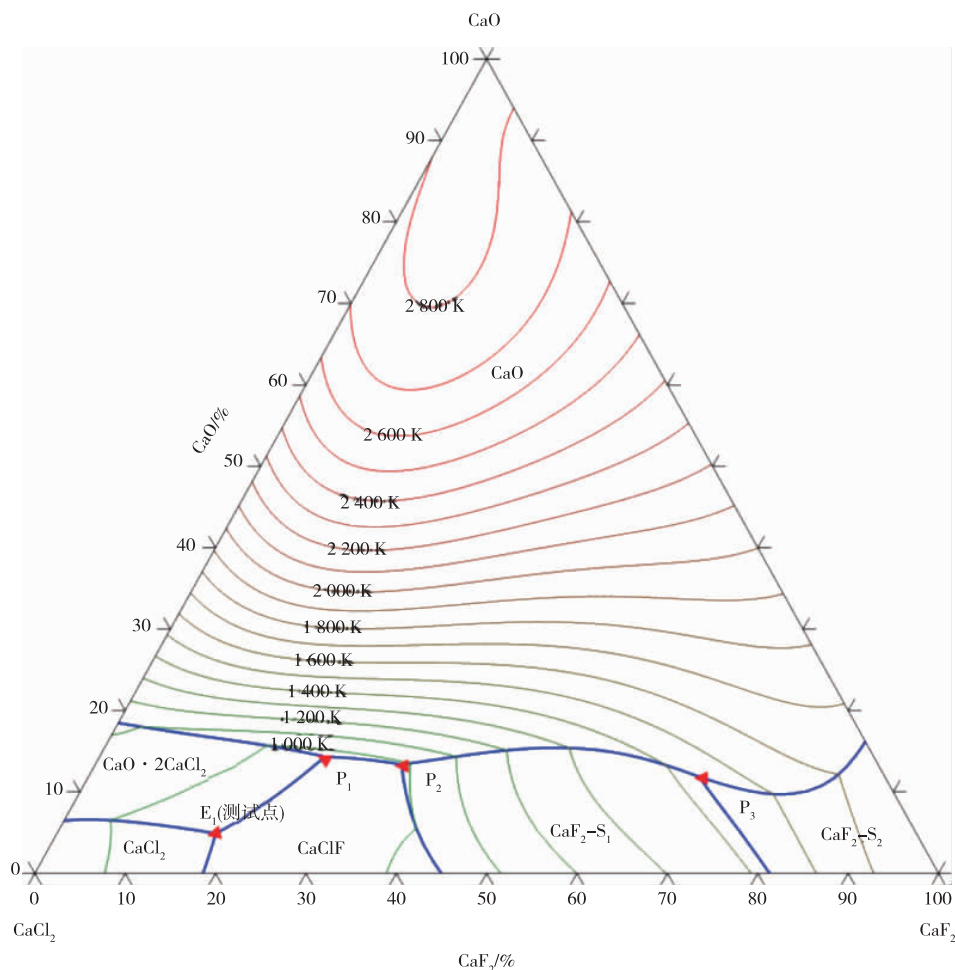


图4 CaCl₂-CaO-CaF₂体系计算相图

Fig. 4 Liquidus projection of CaCl₂-CaO-CaF₂ system

表4 CaCl₂-CaO-CaF₂体系中的平衡点

平衡点	温度/°C	摩尔分数/%		
		CaCl ₂	CaO	CaF ₂
E ₁	636.561	77.52	4.90	17.58
P ₁	675.378	60.74	14.32	24.94
P ₂	707.884	52.73	13.37	33.90
P ₃	1150.850	20.56	11.86	67.58

为再次确认计算结果的可靠性,本文对共晶点成

分配样并进行差示扫描量热(DSC)试验。样品总质量为1 g(CaCl₂、CaO、CaF₂均使用分析纯级别样品,其中CaCl₂ 840 mg, CaO 27 mg, CaF₂ 133 mg),使用离心球磨机球磨5 h,球磨完成后放在干燥箱中120 °C干燥2 h,最后取样试验,保护气氛为氩气,升温速度为10 °C/min。试验结果如图5所示,从图5可以看出,该体系的最低共熔点温度在634 °C,与理论计算所得到的数据契合度较高,误差在±3 °C。

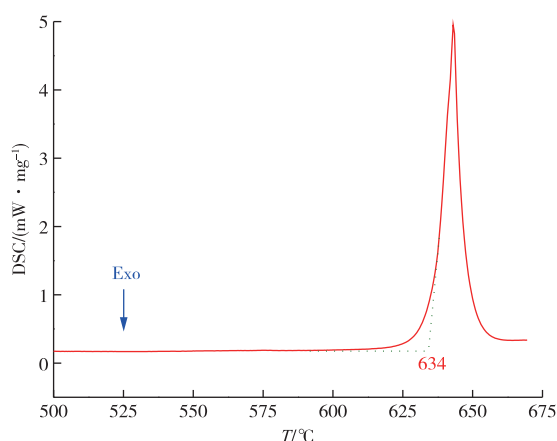


图5 CaCl_2 、 CaO 和 CaF_2 共晶混合物的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curves for the eutectic mixture of CaCl_2 , CaO and CaF_2

3 结论

1) 对现有的 CaCl_2 - CaO 、 CaCl_2 - CaF_2 、 CaO - CaF_2 三个二元系进行了重新的评估和优化, 将优化后的二元交互作用参数在 Mugginau 溶液几何模型框架下进行扩展, 并根据三元相平衡试验数据引入三元交互作用参数进行校准。三元共晶点的相平衡信息试验测试结果与计算数据在误差范围内吻合很好, 再次确认了构建的热力学数据库的可靠性。

2) 选用置换溶液模型, 利用 Pandat 软件进行优化计算, 得到了一套自洽的、能可靠描述 CaCl_2 - CaO - CaF_2 体系相平衡与热力学性质的数据库。

参考文献

- [1] 程涛, 吕子健, 翟秀静, 等. CaCl_2 - CaF_2 - CaO 体系中熔盐电解法制备铝钙合金的研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2010, 38(3): 30-33.
CHEN T, LYU Z J, ZHAI X J, et al. Preparation of aluminum-calcium alloy by molten salt electrolysis in CaCl_2 - CaF_2 - CaO system[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2010, 38(3): 30-33.
- [2] 徐鹿鸣. 硅钙合金生产的理论和工艺[J]. 铁合金, 2008, 39(6): 1-9.
XU L M. Theory and technology of production of silicon calcium alloy[J]. Ferro Alloys, 2008, 39(6): 1-9.
- [3] 郑文陞. 铝热还原氧化钙法制取铝钙合金[J]. 科学通报, 1961(9): 46-48.
ZHENG W S. Preparation of aluminum-calcium alloy by thermit reduction of calcium oxide[J]. Chinese Science Bulletin, 1961(9): 46-48.
- [4] 舒泉清, 邱竹贤. 熔盐电解法生产铝-钙合金的研究[J]. 轻金属, 1991(4): 23-28.
- SHU Q Q, QIU Z X. Study on the production of aluminum-calcium alloy by molten salt electrolysis[J]. Light Metals, 1991(4): 23-28.
- [5] 曹文亮. 熔盐电解法制备铝钙合金的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2009.
CAO W L. Study of Al-Ca alloy prepared by molten salt electrolysis method [D]. Shenyang: Northeastern University, 2009.
- [6] 钟社恩, 王家乃, 许俊荣. 电解生产铝钙合金的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 1992(2): 25-27.
ZHONG S E, WANG J N, XU J R. Study on production of aluminum-calcium alloy by electrolysis [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 1992(2): 25-27.
- [7] WENZ D A, JOHNSON I, WOLSON R D. CaCl_2 -rich region of the CaCl_2 - CaF_2 - CaO system[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 1969, 14(2): 250-252.
- [8] PERRY G S, MACDONALD L G. Role of CaCl_2 in the reduction of PuO_2 [J]. Journal of Nuclear Materials, 1985, 130: 234-241.
- [9] THREADGILL W D. The calcium chloride-calcium oxide fused salt electrolytic system: solubilities, metal contents and freezing points[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1965, 112(6): 632-633.
- [10] CLAQUESIN J, GIBILARO M, MASSOT L, et al. Thermodynamic properties of CaCl_2 - CaF_2 - CaO system: phase diagram investigation[J]. Materials Sciences and Applications, 2021, 12(4): 139-151.
- [11] PELTON A D, TALLEY P K, SHARMA R A. Thermodynamic evaluation of phase equilibria in the CaCl_2 - MgCl_2 - CaF_2 - MgF_2 system[J]. Journal of Phase Equilibria, 1992, 13(4): 384-390.
- [12] TACKER R C, STORMER J C. Thermodynamics of mixing of liquids in the system $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - CaCl_2 - CaF_2 - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1993, 57(19): 4663-4676.
- [13] RIES R, SCHWERDTFEGER K. Contribution to the phase diagram CaF_2 - CaO - Al_2O_3 [J]. Steel Research International, 1980, 51(4): 123-129.
- [14] KIM D G, VAN H C, LIEBSKE C, et al. Phase diagram study of the CaO - CaF_2 system[J]. ISIJ International, 2012, 52(11): 1945-1950.
- [15] KJELLQVIST L, MASON P, CHEN Q, et al. A thermodynamic database for the Al_2O_3 - CaF_2 - CaO system[C]//MATTHEW J M. Proceedings of the 2013 International Symposium on Liquid Metal Processing & Casting, Springer: 2013: 21-28.

- method; a stepwise heat treatment for fluorine removal[J]. *Minerals Engineering*, 2021, 174: 107246. DOI: 10.1016/j.mineng.2021.107246.
- [61] WELSCH A, BEHRENS H, ROSS S, et al. Structural control of ionic conductivity in $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ and $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ glasses and single crystals[J]. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 2012, 226(5/6): 491-511.
- [62] KUHN A, TOBSCHALL E, HEITJANS P. Li ion diffusion in nanocrystalline and nanoglassy $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ and LiBO_2 -structure-dynamics relations in two glass forming compounds [J]. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 2009, 223(10/11): 1359-1377.
- [63] MOORE R L, HAYNES B S, MONTOYA A. Effect of the local atomic ordering on the stability of β -spodumene[J]. *Inorganic Chemistry*, 2016, 55(13): 6426-6434.
- [64] MOORE R L, MANN J P, MONTOYA A, et al. In situ synchrotron XRD analysis of the kinetics of spodumene phase transitions [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(16): 10753-10761.
- [65] PELTOSAARI O, TANSKANEN P, HEIKKINEN E P, et al. $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \beta$ -phase transformation of spodumene with hybrid microwave and conventional furnaces[J]. *Minerals Engineering*, 2015, 82: 54-60.
- [66] SALAKJANI N K, SINGH P, NIKOLOSKI A N. Mineralogical transformations of spodumene concentrate from Greenbushes, Western Australia. Part 1: conventional heating[J]. *Minerals Engineering*, 2016, 98: 71-79.
- [67] SALAKJANI N K, NIKOLOSKI A N, SINGH P. Mineralogical transformations of spodumene concentrate from Greenbushes, Western Australia. Part 2: microwave heating[J]. *Minerals Engineering*, 2017, 100: 191-199.
- [68] ABDULLAH A A, OSKIERSKI H C, ALTARAWNEH M, et al. Phase transformation mechanism of spodumene during its calcination[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 140: 105883. DOI: 10.1016/j.mineng.2019.105883.

~~~~~

(上接第 47 页)

- [16] BAAK T. The system  $\text{CaO-CaF}_2$  [J]. *Acta Chemica Scandinavica*, 1954, 8(9): 1727. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.08-1727.
- [17] KOJIMA H, MASSON C R. Cryoscopic studies with molten fluorides. I. depression of the freezing point of calcium fluoride by alkaline-earth fluorides and oxides and calcium silicates[J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 1969, 47(22): 4221-4228.
- [18] SCHLEGEL E. Das system  $\text{CaO-MgO-CaF}_2$  [J]. *Silikattechnik*, 1969, 20: 93-95.
- [19] MARGULES M. Über die zusammensetzung der gesättigten dampfe von mischungen [J]. *Sitzungsber Akad Wiss Wien*, 1895, 104: 1243-1278.
- [20] BORELIUS G. The theory of transformations of metallic merge phase[J]. *Annalen der Physik*, 1934, 20: 57-74.
- [21] REDLICH O, KISTER A T. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1948, 40: 345-348.